

Helsinki 29.04.98

PCT/FI 98 / 003 29

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT

REC'D	02 JUN 1998
WIPO	PCT

Hakija  
Applicant

NESTE OY  
Espoo

Patenttihakemus nro  
Patent application no

971549

Tekemispäivä  
Filing date

11.04.97

Kansainvälinen luokka  
International class

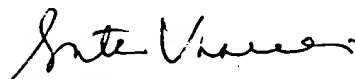
C 07H

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Etenkin fluorattujen jäähdytysnesteiden kanssa käytettävät  
polyoli- ja kompleksierit"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja  
jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan  
annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja  
tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies  
of the description, claims and abstract originally filed with  
the Finnish Patent Office.



Satu Vasenius  
Joostopäällikkö



Maksu 245,- mk  
Fee 245,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A  
Address: P.O.Box 1160  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 09 6939 500  
Telephone: + 358 9 6939 500

Telefax: 09 6939 5204  
Telefax: + 358 9 6939 5204

## **Etenkin fluorattujen jäähdytysnesteiden kanssa käytettävät polyoli- ja kompleksiesterit**

Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 mukaista jäähdytysnestekoostumusta.

5 Tällainen koostumus sisältää yleensä kloorittoman fluorihilivetypohjaisen jäähdytysaineen sekä siihen sekoittuneen, polyoliesteriä sisältävän voiteluaineen,

Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 12 mukaisia kompleksiestereitä sekä näiden käyttöä voiteluaineina.

10

Polyoliesterityyppisten voiteluaineiden kehitys on viime aikoina ollut nopeaa, mikä johtuu useilla sovellutusaloilla tapahtuvasta kehityksestä. Näitä tuotteita voidaan käyttää sellaisenaan perusvoiteluaineena esimerkiksi lentokone- ja kaasuturbiinimoottoreissa tai seoksena hiilivetypohjaisten voiteluaineiden kanssa, biohajoavina hydraulioöljyinä, kompressorioöljyinä, metallien työstö-öljyinä sekä erityisesti fluorattujen jäähdytysnesteiden kanssa liukoisena voiteluainekomponenttina jäähdytyskompressoreissa niiden suotuisien liukoisuusominaisuuksien ja hyvän teknisen stabilisuuden johdosta.

15

20

Jäähdytysnesteiden kanssa on ehdotettu käytettäväksi yleisesti mm. neopentyyliglykolin ja pentaerytritolin estereitä. Vaikka näillä tunnetuilla estereillä on periaatteessa hyvät voiteluaineominaisuudet, niiden liukoisuus kloorittomaan fluorihilivetyihin on useimmiten vain tyydyttävä. Tästä syystä ne kaikki eivät toimi riittävän hyvin juuri fluorattuja hiilivetyjä sisältävissä jäähdytysnestekoostumuksissa.

25

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuihin ratkaisuihin liittyvät epäkohdat ja saada aikaan uudenlaisia polyoli- ja kompleksiestereitä, joita voidaan käyttää etenkin fluorattujen jäähdytysnesteiden kanssa voiteluaineina. Keksinnön tarkoituksena on edelleen saada aikaan uudenlaisia estereitä, jotka soveltuvat yleisesti voiteluaineiden perusöljyiksi.

30

Keksintö perustuu siihen havaintoon, että 2-etyyli-1,3-propandiolin polyoli- tai kompleksiesterit, joilla on hyvät voiteluaineominaisuudet, liukenevat myös hyvin tai erittäin hyvin

fluorattuihin jäähdytysnesteisiin ja ne soveltuvat siksi käytettäväksi tällaisia jäähdytysnesteitä sisältävissä jäähdytysaineseoksissa. Etenkin voiteluaineina käytetään polyoli- tai kompleksiestereitä, jotka on valmistettu BEPD:stä (2-etyyli-1,3-propandioli) joko sellaisenaan tai BEPD:n ja jonkin toisen polyolin seoksesta sekä yksiarvoisesta karboksyylihaposta tai tämän anhydridistä tai yksiarvoisen ja kaksiarvoisen karboksyylihapon seoksesta (kompleksiesterit).

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle jäähdytysainekoostumukselle on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

BEPD:n kompleksiesterit ovat uusia ja käyttökelpoisia voiteluöljyjen perusöljyinä. Uusille estereille on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 12 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön avulla saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä, kuten edellä todettiin, BEPD:n estereillä on hyvät voiteluaineominaisuudet sekä hyvä liukoisuus jäähdytysnesteinä käytettyihin HFC-yhdisteisiin. Kyseisten öljyjen perusraaka-aineet voidaan tuottaa taloudellisesti edullisella okso-prosessilla (hydroformulointi). Öljyjen ominaisuuksia voidaan helposti modifioida käyttö-kohteen mukaan vaihtelemalla joko esterien polyolien suhdetta (BEPD:n määrä voi olla 100 - 5 mol-% polyolin kokonaismäärästä), esteröivää karboksyylihappoa ja/tai esteröivien karboksyylihappojen keskinäistä suhdetta. Käyttämällä haaroittuneita hiilivetyjä voidaan liukoisuutta parantaa ja käyttämällä kaksiarvoisia happoja voidaan viskositeettia nostaa.

Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selostuksen ja muutaman sovellutusesimerkin avulla.

Esillä olevat esterit käsittävät 2-etyyli-1,3-propandiolin polyoli- tai kompleksiesterit. "Polyoliestereillä" tarkoitetaan tällöin estereitä, joiden esteröivä karboksyyliyryhmä on yksiarvoinen happo tai tämän anhydridi. "Kompleksiestereitä" ovat puolestaan ne esterit, joissa ainakin osa esteröivistä karboksyylihapoista on kaksiarvoisia. Tavallisesti näiden happojen molemmat karboksyyliyryhmät reagoivat alkoholien kanssa, jolloin saadaan

oligomeerisiä esteriyhdisteitä, jotka sisältävät kaksi alkoholitähdettä ja yhden karboksyyli-  
happotähteen. Kompleksiestereihin luetaan myös ne esterit, joiden karboksyylihappotäh-  
teen muodostaa hydroksihapot, joissa on läsnä sekä hydroksyyli-ryhmä että karboksyyli-  
happoryhmä. Karboksyyli-ryhmä reagoi tällöin esim. polyolin kanssa ja hydroksyyli-ryhmä  
jonkin toisen karboksyylihapon karboksyyli-ryhmän kanssa.

“Polyoli” tarkoittaa yhdistettä, jossa on ainakin kaksi hydroksyyli-ryhmää. Keksinnön  
mukaan BEPD voidaan esteröidä yhdessä jonkin toisen polyolin kanssa, joista esimerk-  
keinä voidaan mainita NPG (neopentyyli- glykoli), HPHP (hydroksipivalyylihydroksipiva-  
laatti), ETHD (2-etyyli-1,3-hexandioli), TMP (trimetylolipropaani), TME (trimetylolietaa-  
ni), PE (pentaerytritoli), TMPD (2,2,4-trimetylpentadioli) ja CHDM (1,4-dimetyli-syklo-  
heksaani). Näistä polyoleista kemiallisesti ja teknisesti stabiilit polyolit, joiden 2-hiilessä ei  
ole vetyä tai jotka ovat (steerisesti) vahvasti estyneitä, kuten NPG, ETHD ja CHDM, ovat  
erityisen edullisia.

BEPD:n moolisuhde mahdollisesti läsnä olevaan toiseen polyoliin on 5 : 95...100 : 0.

Edullisesti keksinnön mukaisissa esteriseoksissa BEPD muodostaa suurimman osan esterien  
polyolitähteestä, erityisen edullisesti sen osuus on 0,5...1.

BEPD tai BEPD:n ja jonkin toisen polyolin seos esteröidään lineaarisella tai haaroittu-  
neella C<sub>4</sub> - C<sub>18</sub> karboksyylihapolla tai tämän anhydridillä. Esimerkkeinä alifaattisista,  
lineaarisista tai haaroittuneista, tyydytetyistä tai tyydyttämättömistä C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-karboksyyli-  
hapoista, joita voidaan käyttää BEPD:n esterien valmistukseen voidaan mainita seuraavat:

- tyydytetyt, lineaariset C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-karboksyylihapot, butaanihappo (voihappo), pen-  
taanihappo (valeriaanahappo), heksaanihappo (kapronihappo), heptaanihappo, ok-  
taanihappo (kapryylihappo), dekaanihappo (kapriinihappo), dodekaanihappo (lau-  
riinihappo) ja heksadekaanihappo (palmitiinihappo) sekä näiden seokset,
- tyydytetyt, haaroittuneet C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>-karboksyylihapot: 2-etyyliheksaanihappo, iso-no-  
naanihappo ja 3,5,5-trimetyyliheksaanihappo;
- tyydyttämättömät, lineaariset C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-karboksyylihapot: 3-buteeni-  
happo (vinyli-  
lietikkahappo);
- tyydyttämättömät, haaroittuneet C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-karboksyylihapot.

Sekaestereissä eri lineaaristen ja haaroittuneiden karboksyylihappojen suhteet voivat vaihdella laajalla alueella. Tyypillisesti lineaarista (lineaarisia) karboksyylihappoja on 1 - 100 mol-% karboksyylihappojen määrästä, edullisesti noin 10 - 90 mol-%. Haaroittuneita karboksyylihappoja on vastaavasti 99 - 1 mol-%, edullisesti noin 90 - 10 mol-%. Etenkin on mahdollista valmistaa polyoliestereitä, jotka sisältävät 10...50 mol-% ainakin yhtä lineaarista karboksyylihappoa ja 90 - 50 mol-% haaroittunutta karboksyylihappoa.

Valmistettaessa BEPD:n polyoliestereitä valitaan sopivimminkin esteröiviksi karboksyylihapoiksi 4 - 14 hiiliatomia sisältävät lineaariset tai haaroittuneet hapot, joista esimerkkinä voidaan mainita oktaani-, 2-etyyliheksaani- ja lauriinihappo.

Esteröivistä hydroksihapoista voidaan mainita seuraavat: hydroksipivaalihappo (HPAA), maitohappo, sitruunahappo ja dimetylolipropionihappo (DMPA).

Edellisten lisäksi esteröivänä karboksyylihappona voidaan käyttää kaksiemäksistä karboksyylihappoa, kuten oksalihappo, malonihappo, dimetyylimalonihappo, meripihkahappo, glutaarihappo, adipiinihappo, pimeliinihappo, suberiinihappo tai atselaniinihappo. Voidaan myös käyttää syklistä anhydridiä, kuten meripihkahappoanhydridiä tai sen alkyyl johdannaisesta, tai trimellititiinianhydridistä. Myös aromaattiset anhydrit, kuten ftaalihappoanhydridi, ovat pienissä määrissä mahdollisia.

Polyolien esteröintiaste on 50 - 100 %, edullisesti mahdollisimman korkea, ainakin noin 90 %. Kompleksiestereissä yksi- ja kaksiemäksisten karboksyylihappojen suhde on 50 : 50...95 : 5.

BEPD:n tai BEPD:n ja ainakin yhden toisen polyolin estereistä/sekaestereistä/kompleksiestereistä voidaan valmistaa jäähdytysnestekoostumuksia. Nämä sisältävät jäähdytysaineena kloorittoman fluorihiilivedyn. Esimerkkeinä koostumusten hiilivetykomponentista mainittakoon seuraavat: fluorihiilivety 134 (1,1,2,2-tetrafluorietaani), fluorihiilivety 134a, fluorihiilivety 143 (1,1,2-trifluorietaani), fluorihiilivety 143a (1,1,1-trifluorietaani), fluorihiilivety 152 (1,2-difluorietaani) tai fluorihiilivety 152a (1,1-difluorietaani). Näistä yhdisteistä

fluorihilivetyä 134a pidetään yleensä edullisena. Fluorihilivetyjen seoksia voidaan myös käyttää. Näistä esimerkkeinä mainittakoon fluorihilivetyseos 407 (hilivetyjen 32, 125 ja 134a seos) ja fluorihilivetyseos 410 (hilivetyjen 32 ja 125 seos).

- 5 Käyttökohteen mukaan esteriltä vaadittava ISO-standardin mukainen viskositeetti vaihtelee välillä 5 ja 200 cSt (40 °C). Alhaisia (5 - 10) ja keskisuuria (22 - 32) viskositeetteja tarvitaan esim. jääkaapeissa ja muissa pienehköissä jäähdytyslaitteissa. Korkean viskositeetin (46 - 68) sovelluksia tarvitaan esim. ilmastoinnin jäähdytyslaitteissa ja erittäin korkeaa viskositeettiä tarvitaan suurissa laitteistoissa.

10

Kuten alussa jo todettiin, voidaan valmistettavien esterien viskositeetti saada halutuksi valitsemalla sopivasti esteröivät karboksyylihappokomponentit ja/tai lisäämällä jotain toista polyolia BEPD:n sekaan. Niinpä tavanomaisilla lineaarisilla ja haaroittuneilla karboksyylihapoilla ( $C_8$  -  $C_{12}$ ) saadaan estereitä, joiden viskositeetit ovat noin 15 - 22 cSt 40 °C:ssa. Viskositeetti-indeksit ovat noin 100 ja jäähmepisteet alle -40 °C. Nämä sopivat etenkin pienehköihin jäähdytyslaitteisiin. Lisäämällä haaroittuneen karboksyylihapon osuutta saadaan esterien liukoisuus kasvamaan. Tuomalla esteröintiin kaksiarvoinen karboksyylihappo ja etenkin käyttämällä sitä yhdessä lineaaristen ja haaroittuneiden happojen kanssa saadaan tuotteen viskositeetti kasvamaan. Sekoittamalla BEPD jonkin toisen polyolin kanssa ennen esteröintiä voidaan esterin viskositeettiä vielä entisestään kasvattaa ilman, että liukoisuus huononee. Viskositeetti nousee tällöin jopa korkean viskositeetin alueella.

15

20

Esimerkkeinä erityisen edullisista estereistä voidaan mainita seuraavat:

25

BEPD:n polyoliesterit, jotka sisältävät 30 - 60 mol-% lineaarista karboksyylihappoa ja 70 - 40 mol-% haaroittunutta karboksyylihappoa;

BEPD:n kompleksiesterit, jotka sisältävät 1 - 10 mol-% kaksiemäksistä karboksyylihappoa ja 90 - 99 mol-% lineaarista ja/tai haaroittunutta yksiarvoista karboksyylihappoa; sekä

30

BEPD:n ja NPG:n kompleksiesterit, jotka sisältävät 4 - 30 mol-% kaksiemäksistä karboksyylihappoa ja 96 - 70 mol-% lineaarista ja/tai haaroittunutta yksiarvoista karboksyylihappoa.

Kuten yllä todettiin ovat BEPD:n kompleksierit kuten myös BEPD:n ja jonkin toisen polyoli seoksen kompleksierit ovat jo sellaisinaan uusia tuotteita, joita voidaan käyttää voiteluainekoostumuksissa eri tarkoituksia varten. Esterit toimivat näiden koostumusten perusöljyinä, jolloin koostumuksissa käytetään tavallisesti lisäaineita (0 - 20 paino-%), joiden tehtävänä on modifioida koostumuksia niin, että ne soveltuvat paremmin eri käyttötarkoituksiin. Niinpä ne soveltuvat jäähdytysnestekoostumusten lisäksi kaikkiin johdannossa mainittuihin voiteluainesovelluksiin.

Esimerkkeinä tyypillisistä lisäaineista mainittakoon seuraavat: antioksidantit, kulumisenestoaineet, detergentit, vaahdonestoaineet ja korroosionsuoja-aineet.

Sopivista antioksidanteista voidaan mainita fenolit, kuten 2,6-di-t-butyyl-4-metyylifenoli ja 4,4'-metyleni-bis(2,6-di-t-butyylifenoli); aromaattiset amiinit, kuten p,p-dioktyylifenyyliamiini, mono-oktyylidifenyyliamiini, fenotiatsiini, 3,7-dioktyylifenotiatsiini, fenyyli-1-naftyyliamiini, fenyyli-2-naftyyliamiini, alkyylifenyyli-1-naftalamiinit ja alkyylifenyyli-2-naftalamiinit, sekä rikkipitoiset yhdisteet, kuten ditiofosfaatit, fosfiitit, sulfidit ja ditiometallisuolat, kuten bentsoiatzoli, tina-dialkyyliditiofosfaatit ja sinkki-diaryyliditiofosfaatit.

Sopivia kulumisenestoaineista ovat esim. fosfaatit, fosfaattierit, fosfiitit, tiofosfiitit, kuten sinkki-dialkyyliditiofosfaatit, sinkki-diaryyliditiofosfaatit, trikresyylifosfaatit, klooratut vahat, faktisoidut rasvat ja olefiinit, kuten tiidipropionihappoesterit, dialkyylisulfidit, dibentsyylisulfidit, dialkyylipolysulfidit, alkyylimerkaptaanit, dibentsentiofeenit ja 2,2'-ditiobis(netsotiatsoli); orgaaniset lyijy-yhdisteet, rasvahapot, molybdeenikompleksit, kuten molybdeenidisulfidi, halogeenisubstituoidut orgaaniset piiyhdisteet, boraatit ja halogeenisubstituoidut fosforiyhdisteet.

Esimerkkeinä sopivista detergenteistä mainittakoon sulfonaatit, aromaattiset sulfonihapot, jotka on substituoitu alkyyleillä, joilla on pitkä ketju, fosfonaatit, tiofosfonaatit, fenolaatit, alkyylifenolien metallisuolat sekä alkyylisulfidit.

Tyypillisiä vaahdonestoaineita ovat silikoniöljyt, esim. dimetyylipolysiloksaanit, ja organosilikaatit, kuten dietyylisilikaatit.

Korroosionestoaineiden esimerkkejä ovat orgaaniset hapot, amiinit, fosfaatit, alkoholit, sulfonaatit ja fosfiitit.

Keksinnön mukaiset esterit valmistetaan tavanomaisella esteröintireaktiolla, jossa polyoli tai polyolien seos saatetaan reagoimaan hapon, happoanhydridin tai näiden seoksen kanssa. Keksinnön kannalta sopivia esteröintikatalyytteja ovat erilaiset hapot, kuten rikkihappo, suolahappo, p-tolueenisulfonihappo, butyyli-tinaatti, tinaoksidi jne. Erityisen sopivaksi keksinnön kannalta on osoittautunut tinaoksidi-katalyytti.

Reaktiovaiheessa polyoli tai polyolien seos saatetaan reagoimaan happokomponenttien kanssa käyttämällä happoylimäärää (0 - 10 mooli-%), edullisesti noin 0,1 - 5 mooli-%, erityisen edullisesti noin 1 mooli-%. Reaktiolämpötila on 150 - 230 °C, edullisesti 170 - 220 °C ja erityisen edullisesti noin 190 - 210 °C.

Esteröinti voidaan suorittaa panos- tai puolipanosreaktiolla esimerkiksi siten, että loput haposta lisätään myöhemmin. Tyypillisimmillään esteröinti suoritetaan sulatilassa, mutta hiilivetytyyppisen väliaineen, kuten tolueenin tai ksyleenin, käyttö on mahdollista. Tuote neutraloidaan ja pestään. Esterituotteen puhtausaste on edullisesti yli 85 %, etenkin yli 90 % ja esterin happoluku on sopivimmin alle 0,1 mg KOH/g.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä. Ne eivät kuitenkaan rajoita keksinnön suojapiiriä.

### **Esimerkki 1**

#### **Esterien liukoisuuden määrittäminen**

Liukoisuus fluorattuihin hiilivetyihin määritetään seuraavasti: 1 ml testattavaa esterää mitataan koeputkeen ja suljetaan korkki. Koeputki asetetaan kylmähauteeseen -30 °C:n lämpötilaan. Kun koeputken ja esterin lämpötila on asettunut -30 °C (noin 5 minuutin kuluttua), fluorattua jäähdytysainetta, kuten R-134a, lisätään siten, että seoksen kokonaistilavuus on 10 ml.



Esteri-kylmäaineseoksen annetaan seistä hauteessa  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa mahdollisesti välillä kevyesti sekoittaen. Noin 15 minuutin kuluttua seosta tarkastellaan silmämääräisesti ja havainnoidaan, onko seos yhdessä vai kahdessa faasissa. Mikäli esteri ja jäähdytys muodostavat yhden faasin, esteri liukenee täysin jäähdytysaineeseen. Mikäli seoksessa on kaksi faasia, esteri on joko osittain tai täysin liukenematon jäähdytysaineeseen.

## **Esimerkki 2**

### **BEPD:n esterien valmistus**

10 BEPD:n esterien valmistusta on kuvattu seuraavassa käyttämällä BEPD:n ja lauriinihapon ja 2-EHA:n esteriä esimerkkinä.

15 Raaka-aineet punnittiin lasikolviin seuraavan ohjeen mukaan: BEPD 30 g, lauriinihappo 37,5 g ja 2-EHA 27,5 g. Katalyyttinä käytettiin 0,16 g tinaoksidia. Esteröinti suoritettiin sekoittaen ja typettäen reaktioseosta noin  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa. Reaktio oli edennyt loppuun 7 tunnissa.

20 Reaktioseoksesta neutraloitiin happoylimäärät 2,3 g:lla kiinteää natriumkarbonaattia. Natriumkarbonaatin lisäksi reaktioseokseen lisättiin 0,3 g suodatinapuainetta. Neutralointi suoritettiin  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa ja se kesti 5,5 tuntia. Reaktioseos jäähdytettiin noin  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ :een, ja natriumkarbonaatti ja tinaoksidi poistettiin tuotteesta suodattamalla. Lopuksi tuote kuivatettiin natriumsulfaatilla ja suodatettiin.

25 BEPD:stä valmistettiin muiden lineaaristen ja haarauneiden alifaattisten happojen estereitä vaihtelemalla sopivasti reaktio-olosuhteita. Tulokset on kerätty taulukkoon 1.

**Taulukko 1. BEPD:n polyoliesterit**

Näyte	Polyoli (mol-%)	Happo (mol-%)	$\eta_{40^\circ\text{C}}$ (cSt)	$\eta_{100^\circ\text{C}}$ (cSt)	VI	JP (°C)	Liukoisuus R-134a:han
1	BEPD(100)	C12(50) 2-EHA (50)	19,5	4,1	108	-39	Hyvä
2	BEPD (100)	C12(40) 2-EHA (60)	19,8	4,0	97	-48	Hyvä
3	BEPD (100)	C12(30) 2-EHA (70)	20,0	4,0	99	-57	Hyvä
4	BEPD (100)	C12(20) 2-EHA(80)	17,5	3,6	74	-57	Hyvä
5	BEPD (100)	C12(10) 2-EHA(90)	21,3	4,1	82	-57	Hyvä
6	BEPD (100)	C12(40) C8(10) 2-EHA(50)					Hyvä

2-EHA = 2-Etyyliheksaanihappo

C8 = Oktaanihappo

C12 = Lauriinihappo

### Esimerkki 3

#### BEPD:n kompleksiesterien valmistus

BEPD:n kompleksiesterien valmistusta kuvataan käyttämällä BEPD:n 2-EHA:n ja adi-  
piinihapon esteriä esimerkkinä.

Raaka-aineet punnittiin lasikolviin seuraavan ohjeen mukaan: BEPD 27,0 g, 2-EHA 44,6 g  
ja adipiinihappo 2,4 g. Katalyyttinä käytettiin 0,11 g tinaoksidia. Esteröinti suoritettiin  
sekoittaen ja typettäen reaktioseosta noin 200 °C:ssa. Reaktio oli edennyt loppuun 7 tunnis-  
sa.

Reaktioseoksesta neutraloitiin happoylimäärät 1,9 g:llä kiinteää natriumkarbonaattia.

Natriumkarbonaatin lisäksi reaktioseokseen lisättiin 0,2 g suodatinapuaainetta. Neutralointi

suoritettiin noin 200 °C:ssa ja se kesti 5 tuntia. Natriumkarbonaatti ja tinaoksidi poistettiin tuotteesta suodattamalla. Lopuksi tuote kuivattiin natriumsulfaatilla ja suodatettiin.

Muita kompleksiestereitä valmistettiin sopivasti olosuhteita muuttamalla. Tulokset on kerätty taulukkoon 2.

**Taulukko 2. BEPD:n kompleksiesterit**

Näyte	Polyoli (mol-%)	Happo (mol-%)	X <sub>40°C</sub>	X <sub>100°C</sub>	VI	JP(°C)	Liukoisuus R-134a:han
11	BEPD(100)	2-EHA (95) AA (5)	20,6	3,8	44	-66	Hyvä
12	BEPD(100)	C12(38) 2-EHA (58) AA (4)	27,6	5,2	117	-48	Hyvä
13	BEPD(100)	C12 (48) 2-EHA (48) AA (4)	25,6	5,0	112	-42	Hyvä
14	BEPD(100)	C5 (95) AA (5)	8,9	2,4	83	-66	Erinomai- nen
15	BEPD(100)	C12 (50) 2-EHA (40)	36,5	6,4	128	-42	Hyvä
16	BEPD(100)	C12 (47) C8 (47) AA (3) DMMA (3)	17,7	4,0	129	-45	Hyvä
17	BEPD(100)	C12 ( ) DMMA ( )					
18	BEPD(100)	C12 ( ) TMA ( )					

AA = Adipiinihappo  
DMMA = Dimetyylimalonihappo  
C5 = Pentaanihappo  
C8 = Oktaanihappo  
2-EHA = 2-Eryyliheksaanihappo  
C12 = Lauriinihappo

TMA = Trimellititiinianhydridi

#### Esimerkki 4

#### 5 BEPD:n polyoli/kompleksiesterien valmistus

Esimerkin 3 menetelmää noudattaen valmistettiin BEPD:n ja eräiden muiden polyolien muodostamien seosten kompleksiesterit. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

#### 10 Taulukko 3. BEPD:n polyoli/kompleksi-esterit

Näyte	Polyoli (mol-%)	Happo (mol-%)	$\alpha_{40^{\circ}\text{C}}$ (cSt)	$\alpha_{100^{\circ}\text{C}}$ (cSt)	VI	JP (°C)	Liukoisuus R-134a:han
21	BEPD (90) NPG (10)	C12 (45) 2-EHA (45) AA (10)	40,6	6,0	90	-42	Hyvä
22	BEPD (50) NPG (50)	C12 (21) Ci-9 (43) Ci-4 (18) Meripihka- happo (18)	34,9	5,6	107	-48	Hyvä
23	BEPD (50) ETHD (50)	C12 (95)	23,8	5,1	146	-37	Hyvä
24	BEPD (50) ETHD (50)	2-EHA (929)	20,3	3,8	58	-49	Hyvä

15

**Patenttivaatimukset:**

3

1. Jäähdytysaineseos, joka käsittää kloorittoman fluorihilivety pohjaisen jäähdytysaineen sekä siihen sekoittuneen, polyoliesteriä sisältävän voiteluaineen, t u n n e t t u siitä, että  
5 polyoliesteri käsittää 2-etyyli-1,3-propandiolin esterin.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että voiteluaine sisältää ainakin yhden toisen polyolin esterin.
- 10 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että voiteluaineen toisen polyoliesterin polyolitähde on peräisin neopentyyliglykolista, hydroksipivalyylihydroksipivalaattista, 2-etyyli-1,3-heksandiolista, trimetylolipropaanista, trimetylolietaanista, pentaerytritolistä tai 2,2,4-trimetylpentadiolistä.
- 15 4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että voiteluaineen 2-etyyli-1,3-propandiolin ja toisen polyolin moolisuhde on 5 : 95... 99 : 1, edullisesti noin 50 : 50...95 : 5.
- 20 5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että polyoliesterin karboksyylihappotähde on peräisin lineaarisesta tai haaroittuneesta  $C_4...C_{18}$ -karboksyylihapposta tai tämän anhydridistä, tai se on peräisin lineaaristen tai haaroittuneiden  $C_4...C_{18}$ -karboksyylihappojen tai näiden anhydridien seoksesta.
- 25 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että karboksyylihappotähde on peräisin 2-etyyliheksaanihaposta, oktaanihaposta ja/tai lauriinihaposta.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että esterin karboksyylihappotähde on peräisin yksi- ja kaksiemäksisten karboksyylihappojen seoksesta.  
30
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että yksiarvoinen karboksyylihappotähde on peräisin lineaarisista tai haaroittuneista  $C_4...C_{18}$ -kar-

boksylihapoista, näiden anhydrideistä tai seoksista.

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että kak-  
 siarvoinen karboksylihapotähte on peräisin oksalihaposta, malonihaposta, dimetyy-  
 5 limalonihaposta, meripihkahaposta, glutaarihaposta, adipiinihaposta, pimeliinihaposta,  
 suberiinihaposta tai atselaniinihaposta, tai syklisestä anhydridistä kuten meripihkahappo-  
 anhydridistä tai sen alkyyl johdannaisesta, tai trimellitiinianhydridistä.
10. Jonkin patenttivaatimuksen 7 - 9 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että  
 10 yksi- ja kaksiemäksisten karboksylihappojen moolisuhde seoksessa on 50 : 50...95 : 5.
11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä,  
 että fluorattu hiilivety pohjainen jäähdytysneste on fluorihilivety 134, fluorihilivety 134a,  
 fluorihilivety 143, fluorihilivety 143a, fluorihilivety 152 tai fluorihilivety 152a tai  
 15 fluorihilivetyjen seos.
12. 2-etyyli-1,3-propandiolin kompleksierit, jotka sisältävät sen yksi- että kaksiemäk-  
 sisten karboksylihappojen tähteitä.
- 20 13. Patenttivaatimuksen 12 mukaiset esterit, t u n n e t t u siitä, että esterien yksiarvoiset  
 karboksylihapotähteet ovat peräisin lineaarisista tai haaroittuneista C<sub>4</sub>...C<sub>18</sub>-karboksyli-  
 hapoista, näiden anhydrideistä tai seoksista.
- 25 14. Patenttivaatimuksen 12 tai 13 mukaiset esterit, t u n n e t t u siitä, että esterien kaksiar-  
 voiset karboksylihapotähteet ovat peräisin oksalihaposta, malonihaposta, dimetyyli-  
 malonihaposta, meripihkahaposta, glutaarihaposta, adipiinihaposta, pimeliinihaposta, sube-  
 riinihaposta tai atselaniinihaposta, tai syklisestä anhydridistä kuten meripihkahappoanhyd-  
 ridistä tai sen alkyyl johdannaisesta, tai trimellitiinianhydridistä.
- 30 15. Jonkin patenttivaatimuksen 12 - 14 mukaiset esterit, t u n n e t t u siitä, että yksi- ja  
 kaksiemäksisten karboksylihapotähteiden moolisuhde esterissä on 50 : 50...95 : 5.

16. Jonkin patenttivaatimuksen 12 - 15 mukaiset esterit, t u n n e t u t siitä, että ne ovat seoksessa jonkin toisen polyolin esterien ja/tai kompleksiesterien kanssa.

5 17. Patenttivaatimuksen 16 mukaiset esterit, t u n n e t u t siitä, että ne ovat seoksessa NPG:n tai ETHD:n esterien ja/tai kompleksiesterien kanssa.

18. Jonkin patenttivaatimuksen 12 - 17 mukaisen esterin käyttö voiteluaineiden perusöljynä.

24

(57) Tiivistelmä

5 Keksintö koskee jäähdytysaineseosta, joka käsittää kloorittoman fluorihiihlivetypohjaisen jäähdytysaineen sekä siihen sekoittuneen, polyoliesteriä sisältävän voiteluaineen. Keksinnön mukaan polyoliesteri käsittää 2-etyyli-1,3-propandiolin esterin, jonka karboksyylihappopotähde on peräisin lineaarisesta tai haaroittuneesta  $C_4...C_{18}$ -karboksyylihapposta tai tämän anhydridistä, tai se on peräisin lineaaristen tai haaroittuneiden  $C_4...C_{18}$ -karboksyylihappojen tai näiden anhydridien seoksesta. Keksintö koskee myös uusia 2-etyyli-1,3-propandiolin kompleksiestereitä, jotka sisältävät sen yksi- että kaksiemäksisten karboksyylihappojen tähteitä. Uusilla estereillä on hyvä liukoisuus fluorihiihlivetyn ja erinomaiset voiteluaineominaisuudet.

10